

Запас воды в одном канале системы аварийного отвода тепла обеспечивает отвод остаточных тепловыделений в течение не менее 24 ч, общий запас воды в системе обеспечивает отвод остаточных тепловыделений в течение не менее 72 ч.

В качестве подключающей арматуры системы аварийного отвода тепла и отключения парогенераторов по пару и питательной воде применены клапаны с пневмоприводом, для которых кроме управления системой автоматики предусмотрено срабатывание от гидроуправляемых пневмораспределителей при повышении давления в реакторе.

Для приведения пневмоприводной арматуры в действие производится обесточивание электромагнитных пневмораспределителей, после чего происходит перекачка пневмораспределителей, отключение пневмопривода от системы сжатого воздуха, сообщение его с атмосферой и перекачка арматуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. «Атомная теплоэлектроцентраль с реакторной установкой ВБЭР-300 на основе технологий судовых реакторов. Технико-коммерческое предложение. ОКБМ, НИАЭП, РНЦ «Курча-

Заключение

1. Проект АТЭЦ на базе реакторной остановки ВБЭР-300 обладает высокими показателями безопасности и устойчивости к аварийным факторам.
2. Необходимо отметить, что с точки зрения безопасности, предлагаемый реактор ВБЭР-300 отвечает всем российским и международным требованиям, а также рекомендациям МАГАТЭ.
3. Существующая научно-техническая база и многолетний опыт проектирования, изготовления обоснования проектов и эксплуатации судовых ядерных установок, опыт разработки проекта реактора АСТ-500 является достаточной основой для реализации проектов АС с ВБЭР-300 без масштабных НИОКР, технические риски исключены. Реакторная установка ВБЭР-300 может быть использована как базовая для "атомной" теплофикации десятков городов России.

товский институт», ОКБ Машиностроения, Нижний Новгород, 2002.

2. Antonovsky G.M. e.a. PWR-type reactors developed by OKBM // Nuclear News. – 2002. – № 3. – P. 33–37.

УДК 621.311.22

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ В ОБЕССОЛЕННЫХ ВОДАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

В.А. Карелин, Е.Н. Микуцкая

Северский государственный технологический институт
E-mail: karelin@seversk.tomsknet.ru

Исследованы некоторые метрологические характеристики фторидселективных электродов: с жидкостным внутренним контактом (ИСЭ-F-01) и твердоконтактного (Вольта-3000). Изучено влияние различных составов фоновых электролитов на метрологию этих электродов. Разработан способ потенциометрического определения фторид-ионов в диапазоне концентраций от 2 до 100 мкг/дм³ в обессоленных водах.

Введение

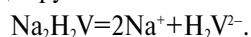
Надежность и безаварийность работы как тепловых, так и атомных электростанций (АЭС) зависит от качества очистки водяного теплоносителя. Поэтому к нему предъявляются строгие требования. В России эксплуатируются АЭС с реакторами двух типов: водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР) и реактором большой мощности кипящим (РБМК). АЭС с РБМК имеют одноконтурную технологическую схему, поэтому к водяному теплоносителю предъявляются жесткие требования, а проблема очистки и контроля его качества стоит очень остро.

Один из основных параметров, определяющих качество теплоносителя – концентрация хлорид-ионов (c_{Cl}) [1]. По существующим технологическим нормам не должна превышать 100 мкг/дм³ [2].

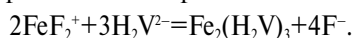
Ранее выполненные исследования [3, 4] показали, что F⁻-ион, присутствующий в водной среде, гораздо активнее влияет на коррозию технологического оборудования, чем Cl⁻-ион. При концентрации F⁻-ионов 15 мкг/дм³ они оказывают такое же коррозионное воздействие на конструкционные материалы парогенераторов, что и Cl⁻-ионы с концентрацией 150 мкг/дм³. Таким образом, коррозионное действие F⁻-ионов примерно в 10 раз сильнее, чем Cl⁻-ионов, а необходимость измерения и контроля концентрации F⁻-ионов (c_F) очевидна. В различных типах технологических вод изменяется от 2 до 20 мкг/дм³. Попадая в первый и второй контуры АЭС, F⁻-ионы вызывают отложения продуктов коррозии материала оборудования как на теплопередающих поверхностях парогенераторов, так и во всем технологическом тракте. От-

ложения имеют низкую теплопроводность, что ухудшает теплопередачу. В результате уменьшается КПД всей установки и увеличивается стоимость произведенной электроэнергии и тепла.

F⁻-ионы в технологических водах находятся в виде комплексных соединений с катионами Fe³⁺ и Al³⁺ (FeF²⁺, FeF₂⁺, FeF₃, FeF₄⁻, FeF₅²⁻, AlF²⁺, AlF₂⁺, AlF₃, AlF₄⁻, AlF₅²⁻) [5]. Для разрушения этих комплексов и перевода F⁻-ионов в свободное состояние к ним добавляют комплексоны, образующие с Fe³⁺ и Al³⁺ более устойчивые комплексы, чем с F⁻-ионами. В качестве комплексона обычно применяют Трилон Б (Na₂H₂V). В водном растворе этот реагент диссоциирует:



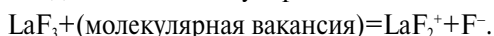
Фторидные комплексы Fe³⁺ и Al³⁺ взаимодействуют с Трилоном Б с образованием соединений:



Константа устойчивости образовавшегося комплекса равна 10^{24,23}. Такая же величина для комплексных соединений Fe³⁺ и Al³⁺ с F⁻-ионом не превышает 10^{6,98}. Поэтому Трилон Б будет практически количественно связывать катионы Fe³⁺ и Al³⁺ в устойчивые соединения, а F⁻-ион при этом находится в активной форме. Его концентрацию можно определить с помощью фторидселективного электрода.

В работе использованы два типа фторидселективных электродов: с жидкостным внутренним контактом ИСЭ-F-01 и твердоконтактный «Вольта-3000». У этих электродов F⁻-функция сохраняется до концентрации F⁻-ионов 20 мкг/дм³ (ИСЭ-F-01) и до 60 мкг/дм³ («Вольта-3000»), т.е. значительно меньшей, чем рассчитанная из литературных данных о растворимости фторида лантана [6]. Произведения растворимости монокристалла и свежесозданного LaF₃ различаются: для первого ПР(LaF₃)=10^{-24,5}, а для второго ПР(LaF₃)=10^{-17,9}. Такое расхождение в растворимости определяется различием в энергии кристаллической решетки, которая выше для поликристаллического материала, полученного осаждением, чем для монокристалла. Монокристалл LaF₃ имеет гексагональную решетку, состоящую из окруженных F⁻-ионами слоев LaF₃. Пять F⁻-ионов находятся в непосредственной близости, а шесть — в следующей координационной сфере. В такой решетке F⁻-ионы отличаются высокой подвижностью [7].

Перенос заряда в кристаллической решетке происходит по механизму Френкеля:



Электрическое сопротивление электрода в зависимости от толщины монокристаллической мембраны составляет от 0,5 до 5 МОм.

Таким образом, для определения c_F в диапазоне 2...20 мкг/дм³ серийно выпускаемый промышленностью фторидселективный электрод не предназначен. Этим электродом можно определять c_F от 20 мкг/дм³ и выше. Поэтому для определения меньших концентраций c_F необходимо найти такие условия, при которых электрод имел бы приемле-

мые значения градиента и квадратического отклонения.

В работе все измерения выполнены методом прямой потенциометрии. Нами предложен способ определения c_F в обессоленных водах энергетических установок и исследованы характеристики фторидселективных электродов в диапазоне рF 4...7 в статических условиях, а также изучено влияние состава и концентрации фонового электролита на величину градиента и квадратического отклонения [8].

Способ разработан впервые, основан на применении фторидселективного электрода с мембраной из фторида лантана, который является одним из немногих специфичных ионоселективных электродов. Его мембрана проницаема для фторид-ионов и непроницаема для других анионов и катионов. Электрод характеризуется стабильностью потенциала, широким интервалом рабочей области рН 3...9 и практически неограниченным сроком службы.

Экспериментальная часть

Обычно для определения c_F в технологических растворах рекомендуется применять фоновые электролиты, в состав которых входит БРОИС (буферный раствор общей ионной силы), состоящий из уксусной кислоты, ацетата и хлорида натрия, высокомолекулярных органических кислот и неорганических солей. Измерения выполняют в кислой среде, т.к. при этом концентрация HF примерно равна общей c_F. Поэтому небольшие изменения значения рН среды не влияют на значение ЭДС.

Фторидселективные электроды градуировали растворами с концентрацией фторид-ионов от 10⁻⁷ до 10⁻⁴ моль/дм³ с различным составом фонового электролита.

Для определения концентрации ионов потенциометрическим методом обязательное условие — применение фонового электролита для стабилизации ионной силы раствора. При концентрации фонового электролита менее 0,01 моль/дм³ не получают стабильные показания. В этом случае оказывает влияние ряд факторов, например кислотность среды, присутствие мешающих соединений.

В качестве фонового электролита применяли растворы уксусной кислоты с концентрацией 0,001...0,1 моль/дм³, а также фоновые электролиты, состоящие из уксусной кислоты и Трилона Б с концентрацией 0,01 г-экв/дм³. Для этого из концентрированной (35 %) уксусной кислоты готовили вспомогательные растворы с концентрацией 1,0 и 0,1 М. Затем различные аликвоты этих растворов добавляли в калибровочные с концентрациями NaF 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ и 10⁻⁷ моль/дм³.

В растворах с рН > 5 часть фторид-ионов связана с ионами водорода в практически недиссоциирующие соединения HF и HF₂⁻. Следовательно, для выбора состава фонового электролита необходимо исследовать его влияние на величину градиента и квадратического отклонения.

При работе с фторидселективным электродом необходимо найти такие условия, при которых влияние ионов, изменяющих отклик электрода, было бы минимально. Таким образом, выбор фонового электролита, обеспечивающего минимальную погрешность измерения и стабильность показаний, является одной из главных задач потенциометрического метода анализа.

Внутренний раствор для фторидселективного электрода с жидкостным контактом (ИСЭ-F-01) готовили взятием на аналитических весах навески NaF, равной 0,420 г, а затем навески KCl, равной 0,745 г, растворением этих навесок в мерной колбе на 100 см³ дистиллированной водой.

Для приготовления калибровочных растворов с концентрацией 10⁻⁴, 10⁻⁵, 10⁻⁶ и 10⁻⁷ М NaF использовали три вспомогательных раствора: 0,1; 10⁻³ и 10⁻⁵ М NaF.

Потенциал фторидселективных электродов с жидкостным и твердым контактом измеряли на потенциометрической установке с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ и цифровым иономером (рис. 1).

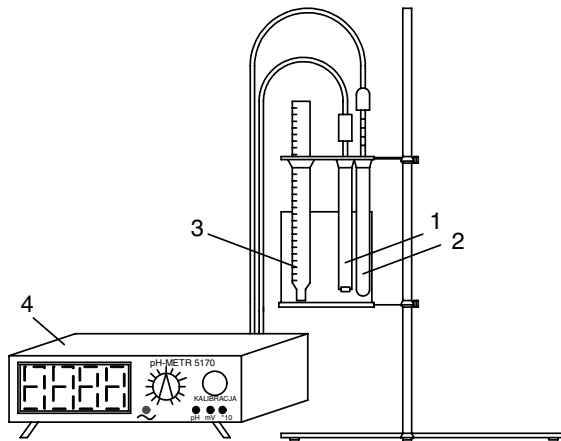


Рис. 1. Схема потенциометрической установки: 1) фторидселективный электрод; 2) вспомогательный хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1МЗ); 3) термометр; 4) цифровой иономер

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий работы фторидселективного электрода выполнены исследования влияния концентрации уксусной кислоты и Трилона Б на величину его градиента и квадратического отклонения.

Из табл. 1 и рис. 2 следует, что фторидселективный электрод с жидкостным внутренним контактом (ИСЭ-F-01) при концентрациях фонового электролита (уксусной кислоты) 0,001 и 0,002 М имеет большие значения градиента и погрешностей, чем при концентрациях 0,01 и 0,1 М. Оптимальная концентрация уксусной кислоты – 0,01 М. При увеличении её концентрации в 10 раз (0,1 М) погрешность измерения возрастает на 15...20 %.

Таблица 1. Величины градиента и квадратического отклонения электродов в диапазоне концентраций фторид-ионов 10⁻⁴...10⁻⁷ моль/дм³

C _F , М	ЭДС, мВ	Квадратическое отклонение			Градиент, мВ	Фоновый электролит (CH ₃ COOH), М
		мВ	мкг/дм ³	%		
Фторидселективный электрод ИСЭ-F-01						
10 ⁻⁴	274	0,76	152,28	8,0	37 37 30	0,1
10 ⁻⁵	311	3,57	88,97	46,8		
10 ⁻⁶	348	2,23	5,07	26,7		
10 ⁻⁷	378	1,44	0,54	28,4		
					Σ 104	
10 ⁻⁴	235	0,65	87,51	4,6	39 37 28	0,01
10 ⁻⁵	274	1,3	30,66	16,1		
10 ⁻⁶	311	2,23	5,02	26,4		
10 ⁻⁷	339	1,42	0,45	25,8		
					Σ 104	
10 ⁻⁴	265	1,14	132	6,9	58 52 28	0,002
10 ⁻⁵	323	1,47	30	1,6		
10 ⁻⁶	375	2,0	3,9	20,5		
10 ⁻⁷	403	1,45	0,66	33		
					Σ 138	
10 ⁻⁴	255	0,66	87,5	4,6	54 34 12	0,001
10 ⁻⁵	309	0,53	10,88	5,7		
10 ⁻⁶	343	0,84	2,83	14,9		
10 ⁻⁷	355	0,63	0,72	37,9		
					Σ 100	
Твердоконтактный фторидселективный электрод						
10 ⁻⁴	274	0,87	256,7	13,5	37 37 30	0,1
10 ⁻⁵	311	1,33	31,0	16,3		
10 ⁻⁶	348	1,25	3,1	16,3		
10 ⁻⁷	378	1,65	1,1	57,8		
					Σ 104	
10 ⁻⁴	235	0,84	256,7	13,5	39 28 27	0,01
10 ⁻⁵	274	1,0	26,3	13,8		
10 ⁻⁶	302	0,94	3,1	16,3		
10 ⁻⁷	329	1,37	0,6	31,6		
					Σ 94	
10 ⁻⁴	250	2,42	532,7	28,0	39 32 20	0,001
10 ⁻⁵	289	2,81	67,8	35,7		
10 ⁻⁶	321	1,54	5,2	27,4		
10 ⁻⁷	341	1,23	0,58	30,5		
					Σ 91	

Исследования, проведенные с использованием твердоконтактного электрода (Вольта-3000), показали, что наилучшие значения градиента и квадратического отклонения достигаются при концентрации уксусной кислоты 0,01 М.

Сравнивая эти величины для фторидселективных электродов с жидкостным и твердым контактами, можно сделать вывод о том, что электрод с жидкостным контактом имеет лучшую метрологию, чем твердоконтактный, особенно в области микроконцентраций: погрешность измерения на 25 и 17 % больше, соответственно при увеличении концентрации F⁻-ионов от 10⁻⁷ до 10⁻⁶ М.

Таблица 2. Влияние Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения электродов в диапазоне концентраций F⁻-ионов 10⁻⁴...10⁻⁷ М с фоновым электролитом 0,01 М CH₃COOH

C _F , М	ЭДС, мВ	Квадратическое отклонение			Гради- ент, мВ	Концентрация Трилона Б, N
		мВ	мкг/дм ³	%		
Фторидселективный электрод ИСЭ-F-01						
10 ⁻⁴	229	1,5	22,1	1,2	42 40 32	0,001
10 ⁻⁵	271	1,2	18,5	9,7		
10 ⁻⁶	311	1,1	1,3	6,8		
10 ⁻⁷	343	0,9	0,4	21,1		
					Σ 114	
10 ⁻⁴	222	0,1	17,5	0,9	40 39 32	0,01
10 ⁻⁵	262	0,6	13,1	6,9		
10 ⁻⁶	301	0,5	0,9	4,6		
10 ⁻⁷	333	0,7	0,3	14,2		
					Σ 111	
10 ⁻⁴	209	0,1	19,3	1,0	35 32 23	0,1
10 ⁻⁵	244	0,4	15,8	8,3		
10 ⁻⁶	276	0,5	1,1	5,8		
10 ⁻⁷	299	0,7	0,5	26,3		
					Σ 90	
Твердоконтактный фторидселективный электрод «Вольта-3000»						
10 ⁻⁴	243	1,2	269,7	14,2	44 32 26	0,001
10 ⁻⁵	287	1,8	51,2	26,9		
10 ⁻⁶	319	1,7	6,8	35,8		
10 ⁻⁷	345	2,5	1,1	57,9		
					Σ 102	
10 ⁻⁴	235	0,9	198,1	10,4	41 30 25	0,01
10 ⁻⁵	276	1,4	15,4	8,1		
10 ⁻⁶	306	1,3	2,1	10,6		
10 ⁻⁷	331	2,1	0,4	19,1		
					Σ 96	
10 ⁻⁴	229	0,8	296,5	15,6	37 34 22	0,1
10 ⁻⁵	266	1,2	41,4	21,8		
10 ⁻⁶	300	1,0	5,9	31,5		
10 ⁻⁷	322	1,9	1,2	62,9		
					Σ 93	

Сравнивая градиент и квадратическое отклонение фторидселективных электродов при с добавлением в измеряемые растворы 0,01 N Трилона Б и без него необходимо отметить, что их значения для обоих типов фторидселективных электродов улучшаются. Например, у электрода ИСЭ-F-01 погрешность в диапазоне микроконцентраций (10⁻⁷ до 10⁻⁶ М) F⁻-ионов уменьшается с 26 до 14 %, а градиент возрастает с 28 до 32 мВ. Такие же результаты получаются и при работе с твердоконтактным электродом (погрешность снижается с 32 до 19, градиент возрастает с 94 до 96 мВ). Поэтому для определения микроконцентраций F⁻-ионов в измеряемые растворы необходимо добавлять 0,01 N Трилон Б.

Выполнены исследования влияния 0,001; 0,01 и 0,1 N Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения фторидселективных электродов (табл. 2). При определении концентрации F⁻-ионов потенциометрическим методом Трилон Б добавля-

ют в растворы для связывания катионов Al³⁺ и Fe³⁺ в устойчивые комплексы с одновременным переводом F⁻-ионов в свободное состояние.

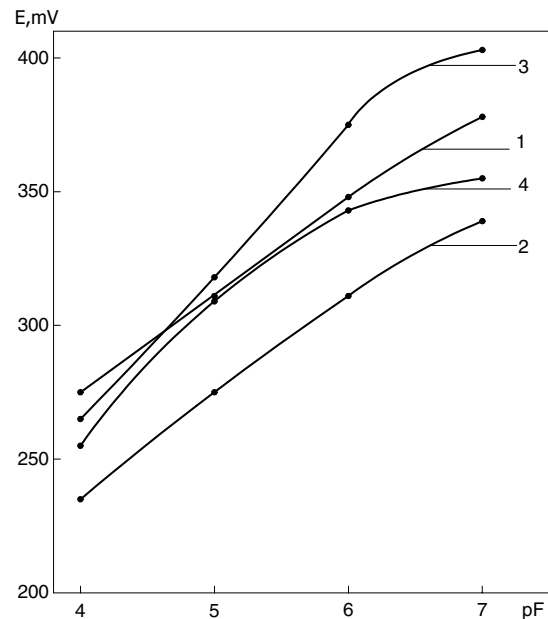


Рис. 2. Градуировочные характеристики фторидселективного электрода ИСЭ-F-01 с различными концентрациями фонового электролита CH₃COOH: 1) 0,1 М; 2) 0,01 М; 3) 0,002 М; 4) 0,001 М

Несмотря на то, что при увеличении концентрации Трилона Б в градуировочных растворах от 0,001 до 0,01 N градиент жидкостного фторидселективного электрода падает на 3 мВ, погрешность измерения уменьшается в 1,5 раза. При дальнейшем увеличении концентрации Трилона Б (от 0,01 до 0,1 N) градиент электрода резко падает (на 21 мВ), а погрешность возрастает на 30 %. Поэтому оптимальная концентрация Трилона Б при использовании жидкостного фторидселективного электрода – 0,01 N.

В исследованиях влияния Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения твердоконтактного фторидселективного электрода наблюдается аналогичная картина. При увеличении концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N суммарный градиент падает на 6 мВ, а квадратическое отклонение уменьшается на 30...50 %. Повышение концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N приводит к дальнейшему уменьшению градиента на 3 мВ и увеличению погрешности измерения в среднем в 1,5 раза.

Выводы

1. Для определения микроконцентраций F⁻-ионов в технологических водах тепловых и атомных электростанций предложено использовать потенциометрический метод анализа.
2. Показано, что при измерениях микроконцентраций F⁻-ионов во внепаспортном диапазоне с помощью фторидселективного электрода в качестве фонового электролита необходимо использовать 0,01 М уксусную кислоту.

3. Исследовано влияние различных концентраций Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения фторидселективного электрода и определена оптимальная его концентрация — 0,01 N.
4. Проведено сравнение величин градиента и квадратического отклонения двух типов фторидселективных

электродов — с жидкостным внутренним контактом (ИСЭ-F-01) и твердоконтактного («Вольта-3000»). Наиболее оптимальные условия работы достигаются для электрода с жидкостным внутренним контактом по сравнению с твердоконтактным, т.к. он обладает большим значением градиента и обеспечивает меньшую погрешность измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульский Л.А., Страхов Э.Б. Технология водоочистки на атомных энергетических установках. — Киев: Наукова думка, 1986. — 272 с.
2. Котов Ю.В., Кротов В.В., Филиппов Г.А. Оборудование атомных электростанций. — М.: Машиностроение, 1982. — 376 с.
3. Деркасова В.Г., Карелин В.А. Потенциометрический анализ технологических вод ТЭС и АЭС. — М.: Энергоатомиздат, 1970. — 157 с.
4. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Обоснование возможности использования потенциометрического метода для определения микроконцентраций фторид-ионов в технологических водах тепловых и атомных электростанций // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей под ред. М.Д. Носкова. — Северск, 2003. — С. 25–28.
5. Лакшминараянах Н. Мембранные электроды / Под ред. А.А. Белюстина. — Л.: Химия, 1979. — 360 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1979. — 480 с.
7. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. — Л.: Химия, 1980. — 240 с.
8. Пат. 2521026 Россия. МКИ С01В 33/00. Способ определения микроконцентраций фторид-ионов в глубокообессоленных водах / В.А. Карелин, В.Г. Деркасова. Заявлено 26.05.1999; Оpubл. 20.09.2000, Бюл. № 26. — 7 с.: ил.

УДК 543.253

ВЛИЯНИЕ АДсорбЦИИ ИОНОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ И ВЫСОКОЧАСТОТНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ КРИВЫЕ РТУТНО-ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА

И.Е. Стась, Т.С. Ивонина, Б.П. Шипунов

Алтайский государственный университет. г. Барнаул

E-mail: sbp@mc.dcn-asu.ru

Показано влияние адсорбции ионов тетрабутиламмония на положение и форму катодных и анодных поляризационных кривых ртутно-плёночного электрода в фоновых электролитах, содержащих поверхностно-инактивные и поверхностно-активные анионы. Установлено, что наибольшие различия кривых наблюдаются в присутствии специфически адсорбирующихся анионов фона. При воздействии на систему электрод-электролит высокочастотного электромагнитного поля происходит сближение поляризационных кривых, что может быть связано с десорбцией ПАВ с поверхности электрода при высокочастотном воздействии.

В отсутствие деполяризатора в растворе протекающий в электрохимической системе ток (фоновый ток) I_ϕ складывается из тока заряжения двойного электрического слоя (ДЭС) I_c и тока восстановления ионов, присутствующих в фоновом электролите, (фарадеевского тока) I_f [1]

$$I_\phi = I_c + I_f. \quad (1)$$

Ток заряжения (ёмкостной ток) определяется соотношением

$$I_c = C_d \frac{dE}{dt}, \quad (2)$$

где C_d — дифференциальная ёмкость ДЭС, $I_c = C_d \frac{dE}{dt}$ — скорость изменения потенциала при его линейной развертке [2]. Если в первом приближении рассмотреть ДЭС как плоский конденсатор, то его ёмкость может быть рассчитана по уравнению

$$C_d = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d}, \quad (3)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — электрическая постоянная, d — расстояние между обкладками конденсатора, равное диаметру иона, находящегося в ДЭС.

Таким образом, величина ёмкостного тока, а, следовательно, и величина фонового тока, зависят от природы ионов (их размера и степени гидратации), образующих внешнюю обкладку ДЭС. Введение в раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к существенному перераспределению зарядов в ДЭС вследствие аттракционного взаимодействия ионов фона и поверхностно-активных ионов. Так, например, специфически адсорбирующиеся анионы фона способствуют увеличению адсорбции поверхностно-активных катионов вследствие уменьшения отталкивательного взаимодействия [3].